

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-103629  
(P2000-103629A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	F
			E
37/10		37/10	A
G 0 2 B 6/00	3 5 6	G 0 2 B 6/00	3 5 6 A

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-187357  
 (62) 分割の表示 特願平10-86709の分割  
 (22) 出願日 平成10年3月31日 (1998. 3. 31)  
 (31) 優先権主張番号 特願平9-127285  
 (32) 優先日 平成9年5月16日 (1997. 5. 16)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (72) 発明者 浦野 章  
 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電  
 気工業株式会社横浜製作所内  
 (72) 発明者 弾塚 俊雄  
 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電  
 気工業株式会社横浜製作所内  
 (74) 代理人 100072844  
 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

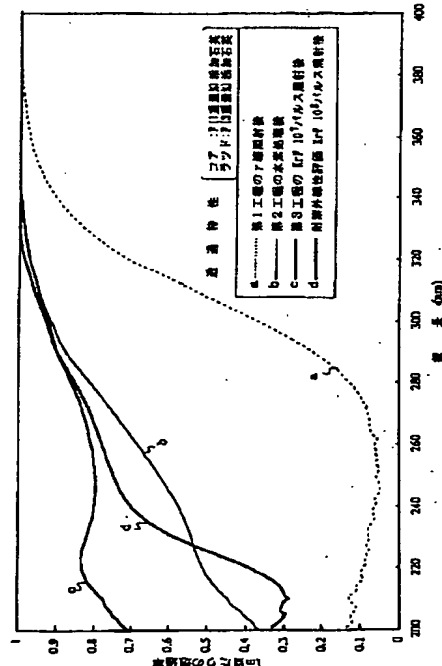
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石英ガラス物品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紫外線照射劣化を低減され紫外領域での特性も改善された石英ガラス物品とその製法の提供。

【解決手段】 石英ガラス物品を水素雰囲気中に置く等によりガラス中に水素分子を導入しておき、該ガラス中の水素分子濃度が一定濃度以上である間に該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は100 Gy以下の $\gamma$ 線を照射して、ガラス中の欠陥のプリカーサーを欠陥に変換するとともに、水素と欠陥の間に安定な結合を形成させ、水素抜けがなく長期に耐紫外線性を有する石英ガラス物品とする。上記の照射工程後に余分な水素を大気中放置又は加熱により抜く工程を加えると、水素分子による吸収がなく特性の安定したガラス物品が得られる。特に光ファイバ (単心及びバンドル) に適用して有利である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、及び該石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は $100\text{ Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程を行なうことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにせしめることを特徴とする石英ガラス物品の製造方法。

【請求項2】 前記石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程として、当該石英ガラス物品を水素ガスからなる雰囲気中に浸漬することを特徴とする請求項1記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項3】 前記水素ガスからなる雰囲気の水素分圧が $0.5 \sim 10$ 気圧、温度が室温以上であることを特徴とする請求項2記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項4】 前記電磁波照射工程の後に当該石英ガラス物品中の残留水素分子を $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以下とする工程を行なうことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項5】 当該石英ガラス物品中の残留水素分子を $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以下とする工程として、室温から $80^\circ\text{C}$ の温度で加熱することを特徴とする請求項4記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項6】 前記石英ガラス物品が光ファイバであり、石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程として該光ファイバを水素ガス分圧が $0.5$ 気圧から $10$ 気圧、室温から光ファイバ被覆の耐熱上限温度までの温度の雰囲気中に浸漬することを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項7】 前記石英ガラス物品が光ファイバであり、石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程として該光ファイバを水素ガス分圧が $0.5$ 気圧から $10$ 気圧、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度の雰囲気中に浸漬することを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項8】 前記石英ガラス物品が、光ファイバの多数本を集束してなるバンドルファイバ、又は集束する以前のバンドルファイバ用の光ファイバであることを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項9】 石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、次いで当該石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で当該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は $100\text{ Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程を経たことにより、紫外線照射による紫外線領域

での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品。

【請求項10】 石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、次いで当該石英ガラス物品中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で当該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は $100\text{ Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程、及び前記電磁波照射工程の後に大気中に放置する又は $80^\circ\text{C}$ 以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以下とする工程を経たことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品。

【請求項11】 コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、該コア中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、次いで該コア中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で該コアの端面からエキシマレーザー光又は $100\text{ Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ $1\text{ m}$ について波長 $248\text{ nm}$ のKrFエキシマレーザーを出力 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $10^8$ パルス照射したときに、波長 $248\text{ nm}$ において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が $10\%$ 以内であることを特徴とする光ファイバ。

【請求項12】 コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、該コア中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、次いで該コア中に水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で、該コアの端面からエキシマレーザー光又は $100\text{ Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程、及び前記電磁波照射工程の後に大気中に放置する又は $80^\circ\text{C}$ 以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以下とする工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ $1\text{ m}$ について波長 $248\text{ nm}$ のKrFエキシマレーザーを出力 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $10^8$ パルス照射したときに、波長 $248\text{ nm}$ において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が $10\%$ 以内であることを特徴とする光ファイバ。

【請求項13】 前記光ファイバは、高純度石英ガラスからなるコア中にフッ素を含むことを特徴とする請求項11または請求項12に記載の光ファイバ。

【請求項14】 前記光ファイバは、コア中にClを $1\text{ ppm}$ 以上は含まないことを特徴とする請求項11ないし請求項13のいずれかに記載の光ファイバ。

【請求項15】 前記光ファイバが多数本願発明のガラスファイバを集束してなるバンドルファイバであることを特徴とする請求項11ないし請求項14のいずれかに記載の光ファイバ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は石英ガラス物品及びその製造方法に関し、特に波長が160～300nmの紫外線領域の光を伝送し、初期透過特性に優れ、かつ紫外線照射による伝送損失の増加を抑えることができる光ファイバを含む石英ガラス物品及びその製造方法に関する。波長160～300nmの紫外線光は、最近、フォトリソグラフィ、レーザー加工、殺菌、消毒等の分野での工業的利用価値が高まっており、本発明による紫外線照射劣化を低減した石英ガラス物品を用いれば非常に有利である。

## 【0002】

【従来の技術】石英ガラス物品は光ファイバ等の光伝送媒体、各種光学部品等として利用されている。特に光ファイバは低損失、軽量、細径、無誘導といった利点から、通信、画像伝送、エネルギー伝送等各種分野において近時その使用が増大している。その一つとして紫外光を伝送して医療や微細加工等の分野に利用することが期待されているが、紫外線照射環境下ではガラスが劣化して伝送損失増加が起きる、すなわち紫外線照射劣化という問題がある。石英系ガラスをコアとする石英系光ファイバは多成分系ガラス光ファイバに比べると伝送損失増加が小さいため紫外光用として好適であるが、やはり紫外線照射劣化の問題は残っている。ところで、200nm以下の波長帯では空気中よりも石英ガラス中のほうが光透過性が良い場合があり得る。この理由は空気中での紫外線照射により酸素ガスの解離吸収が起きるためである。そこで200nm以下の波長域において紫外線照射劣化を低減させれば高い透過性が期待できる。

【0003】この紫外線照射劣化の主因はガラスの結合欠陥にあると言われている。本発明においてガラスの結合欠陥とは、ガラスネットワーク構造の一部の結合が完全に切断された状態、もしくはネットワークの一部に歪が加わることで結合距離が大きく引き延びたりして極めて切断されやすい状態になっていることをいう。図2に現在報告されている石英ガラスのガラス欠陥のうちの数例を示す。このうち紫外線領域の光を吸収する代表的なものとしてE'センター(≡Si・)、酸素欠損型欠陥(≡Si-Si≡)由来のものが挙げられ、これらにより163nm, 215nm, 245nmで紫外線を吸収する。これらはガラスを合成する際に酸素不足気味の雰囲気であったり、OH基濃度の低いガラス程できやすいと言われている。

【0004】石英系ガラスの紫外線照射劣化を低減する技術として、特開平5-147966号公報(文献①という)には、純粋石英コア中のOH基含有量を10～1000ppm、F(フッ素)含有量を50～5000ppm、Cl(塩素)含有量を実質的に零に調節することにより、紫外線に対する初期透過特性に優れ、且つ特定

量のフッ素含有により紫外線照射劣化を低減した光ファイバを得ることが提案されている。

【0005】また、紫外線照射劣化の改善を直接対象としたものではないが、可視光、近赤外光伝送用ファイバの耐放射線特性の改善に関する技術がいくつか知られている。例えば特開昭60-90853号公報(文献②という)には、ガラススト成形体、透明ガラス母材、ガラス成形体(光ファイバ)のいずれかを水素雰囲気で処理し、ガラス中の欠陥を解消させて光ファイバの耐放射線性を向上する処理方法が提案されているが、その効果の確認として波長1.3μmの近赤外光における損失増を測定した例しか挙げられていない。また、この方法による耐放射線特性の向上効果は約2ヶ月程度で消失してしまう。

【0006】これに対し、東門、長沢等、「水素処理とγ線照射による光ファイバの耐放射線性の改善」、昭和60年度電子通信学会半導体・材料部門全国大会講演論文集、分冊1、第1-213頁、(社)電子通信学会発行、1985年(文献③という)には、純粋石英コア光ファイバのγ線照射による波長630nm(可視光)における光吸収増加を抑制する方法として、第1工程として光ファイバに水素処理を施した後、第2工程としてγ線を照射することにより、ガラス中の欠陥のシード(プリカーサー)を2eV帯の原因となる欠陥に変化させ、前工程においてファイバ中に予め拡散させておいた水素と該欠陥とを化学結合させることにより可視光域での耐放射線性を改善することが報告されている。文献③もファイバの耐紫外線特性については記載がない。

【0007】米国特許明細書第5574820号(文献④という)には、可視光を伝送するイメージファイバとして純粋石英コアファイバを放射線環境で使用する際の、可視光領域での損失増加を低減する手段として、純粋石英コアファイバに、予め10<sup>5</sup>Gy以上の大線量の放射線を照射することにより、その後放射線を照射しても波長400～700nmの可視光線領域での損失増加が30dB/kmを超えない光ファイバ及びその製法が提案されているが、紫外線領域における特性についての記載はない。

【0008】さらに特開平5-288942号公報(文献⑤という)には、文献④と同様に可視光を伝送するイメージファイバの耐放射線性を向上する方法として、溶融紡糸したイメージファイバに10<sup>7</sup>～10<sup>9</sup>レントゲン(10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>Gy)という大線量のγ線を照射した後、水素雰囲気中で加熱することが提案されている。この文献にも紫外線領域での特性については記載されていない。

【0009】前記文献②では水素添加により近赤外光における光ファイバの耐放射線性を向上しているが、最近、石英系ガラス中に水素分子を添加することにより耐紫外線特性向上を図ることも検討されている。例えばO

H基を100ppm以上含有し酸素欠陥が実質的に存在せず且つ水素ガスを含有させたことにより耐紫外線を向上した石英ガラス(特開平3-23236号公報:文献⑥)、石英ガラス中の水素濃度を $1.5 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上として紫外線照射による劣化を防止し、同時に塩素濃度を100ppm以下とすることにより紫外線照射時のガラス中の水素消費を低減し、耐紫外線特性を維持すること(特開平5-32432号公報:文献⑦)、100ppm以下のOH基、200ppm以下の塩素及び水素濃度 $10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下、屈折率変動 $5 \times 10^{-6}$ 以下、複屈折5nm/cmとすることにより耐紫外線を向上した石英ガラス(特開平6-16449号公報:文献⑧)、石英ガラスであってOH基含有量が50ppm以下であり、水素を少なくとも $10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>含有し、KrFレーザーを出力350mJ/cm<sup>2</sup>で $10^7$ パルスで照射して光学的損傷を受けないもの(特開平8-290935号公報:文献⑨)、弗素添加石英ガラスに水素分子を添加することにより耐紫外線を向上した石英ガラス〔米国特許第5679125号明細書:文献(10)〕等が提案されている。

【0010】またさらに、文献⑤と同様の手段で紫外線特性を向上しようという試みとして、水素分子含有石英ガラスに $\gamma$ 線を照射し、照射後の該石英ガラス中の水素濃度を $5 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上とすることにより耐紫外線を向上する方法〔特開平7-300325号公報:文献(11)〕、水素分子を $2 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>含有させたガラスに150~300nmの紫外光を20時間以上照射して耐紫外線特性を向上する方法〔特開平9-124337号公報:文献(12)〕等が提案されている。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】前記文献①の方法によれば紫外線の初期透過特性に優れた光ファイバとなるが、紫外線照射劣化に対してはあまり大きな効果は見られない。また逆に、紫外吸収端に由来する吸収を増加してしまう場合もあり、最適な添加量の調整はかなり困難であった。一方、可視光、近赤外光の伝送における耐放射線特性改善に関する文献②~⑤には、いずれも紫外線照射劣化特性に関する記載がなかった。また、後記するように本発明者らの検討によれば、これらの可視光、近赤外光伝送用ファイバに対する処理方法では、紫外線照射劣化に対する効果が短期間しか持続しなかったり、紫外光伝送用光ファイバに適用するには明らかに不適当な手段もあった。

【0012】前記したように文献①に従いOH基、F、Cl含有量を調整することは初期透過特性の向上には有効であったが、紫外線照射環境での劣化までは改善できなかった。一方、文献②の水素処理によると、耐放射線初期特性を改善するが、長期的には光吸収の増加を抑制することができなかった。本発明者らの実験によれば

このことは紫外線照射劣化に対しても同様であった。その理由については、水素処理によりガラス中に水素分子が拡散し、これが放射線照射によって生成するガラス欠陥と結合し紫外光吸収の増加を抑制するが、通常室温で放置されたガラス中の水素分子は拡散し、約2ヶ月でガラスから放出され、紫外線照射劣化抑制効果がなくなるためと考えられる。このことは文献③中に、水素処理した後に加熱処理すると可視光域での耐放射線特性が低下したと報告されていることにも示される。このため、文献②の方法で長期的に紫外線照射劣化を抑制するためには繰り返し水素処理を実施するとか、ハーメチックコート等で水素の拡散放出を防止するなどの対策が必要である。しかし、繰り返し処理ではファイバの連続使用が不可能となるし、ハーメチックコートを施すと生産性が悪くなる等の問題がある。

【0013】また、文献②にはファイバではなく透明ガラス母材について、水素処理前に加熱延伸や放射線照射を実施すると可視光域の損失劣化特性が改善される場合があると記載されているので、実際に試みたが、紫外線領域での損失増加を抑制する効果は認められなかった。すなわち、透明ガラス母材に先の処理を施した後にファイバ化すると先の処理の効果が認められなくなった。

【0014】文献②の問題に対して、文献③では水素処理を行った後に、放射線照射を実施してこの時存在していた前駆体(プレカーサ)を欠陥に変化させ前工程でガラス中に拡散させておいた水素と結合させ、その後さらに水素処理、加熱処理を行った実験が報告されている。この方法では水素処理を2度も行い、工程が複雑である。

【0015】一方、文献④の方法による紫外線照射劣化抑制効果を検討したところ、紫外光用光ファイバに予め少なくとも $10^5$  Gy以上という非常に大線量の放射線を照射すると30dB/km以上の損失増加になってしまうことが判明した。また、 $10^5$  Gy以上の放射線照射を行うことは、照射条件の制約から一度に大量の光ファイバを処理することが難しく、生産性が悪い。さらに、通常の光ファイバの被覆に使用されている紫外線硬化型樹脂が照射によって劣化し、ファイバの機械的強度が低下するという問題もあることが判明した。文献⑤の方法も大線量の照射を行っており、損失増加、紫外線硬化型樹脂劣化の問題があり紫外光用光ファイバには不適当であった。

【0016】文献⑥~(11)の方法でもOH基、F又はClの含有量を調節しているが、このような成分調整は初期ガラス欠陥の低減には効果があるものの、紫外線誘起欠陥の低減には効果が小さい。また文献⑥~(12)の方法で行われている水素処理によれば、紫外線照射により生成するガラス欠陥と、水素処理によりガラス中に拡散していた水素分子が結合して光吸収の増加を抑制し、この抑制効果は水素分子がガラス中に残存している期間に限

定される。文献⑥～(12)は主にバルクのガラス部材を対象としているため、ガラス中の水素の拡散の速さに比べてガラス部材が大きく、部材中に水素分子が長期間にわたり残留し、耐紫外線性が保たれると考えられる。しかし、文献⑥～(12)の技術を光ファイバに適用した場合には、水素が短期間で外部へ拡散してしまい、耐紫外線性が持続しないという問題があった。すなわち、通常室温に放置された光ファイバ(クラッド外径 $125\mu\text{m}$ )中の水素分子は徐々に光ファイバ外に放出され、約2ヶ月で一万分の一程度の濃度に低下する。つまり、前記した抑制効果は水素処理後約2ヶ月のみ有効であり、長期的には光吸収の増加を抑制することはできない。図3

(a)に外径 $125\mu\text{m}$ のガラスファイバに、 $20\sim 80^\circ\text{C}$ で水素をドープするときの、ファイバ中心の水素濃度変化を計算から求め、初期濃度を0、飽和濃度を1として示す。また同図(b)にこのファイバから水素が抜けていくときの水素濃度変化を同様に計算で求め(a)と同様に示す。ガラスファイバ周辺は大気であり水素分圧は0とする。図4の(a)、(b)は外径 $200\mu\text{m}$ のガラスファイバについて図3(a)、(b)と同様に示したものである。

【0017】このような現状に鑑み、本発明は紫外光伝送用の光ファイバまたはバンドルファイバとして用いて、紫外線初期透過特性に優れるとともに、紫外線照射環境での長時間使用によっても伝送損失増加のない優れた紫外線照射劣化特性を有する石英ガラス物品及びその製造方法を課題とする。また、波長 $200\text{nm}$ 以下の紫外線照射によっても劣化が少なく、空気中よりも光の透過性の高い石英物品及びその製造方法を課題とする。さらに、本発明は光ファイバに適用した場合には、ガラスファイバのみならずその被覆についても紫外線による劣化がない石英ガラス物品及びその製造方法を課題とする。またさらに、本発明は製造設備、製造コストの面で十分に実用的な、紫外線照射劣化特性に優れた石英ガラス物品及びその製造方法を課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段として本発明は、(1) 石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、及び該石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は $100\text{Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程を行なうことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにせしめることを特徴とする石英ガラス物品の製造方法、(2) 前記石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程として、当該石英ガラス物品を水素ガスからなる雰囲気中に浸漬することを特徴とする上記(1)記載の石英ガラス物品の製造方法、(3) 前記水素ガスからなる雰囲気の水素分圧が

$0.5\sim 10$ 気圧、温度が室温以上であることを特徴とする上記(2)記載の石英ガラス物品の製造方法、(4) 前記電磁波照射工程の後に当該石英ガラス物品中の残留水素分子を $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以下とする工程を行なうことを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、(5) 当該石英ガラス物品中の残留水素分子を $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以下とする工程として、室温から $80^\circ\text{C}$ の温度で加熱することを特徴とする上記(4)記載の石英ガラス物品の製造方法、(6) 前記石英ガラス物品が光ファイバであり、石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程として該光ファイバを水素ガス分圧が $0.5$ 気圧から $10$ 気圧、室温から光ファイバ被覆の耐熱上限温度までの温度の雰囲気中に浸漬することを特徴とする上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、(7) 前記石英ガラス物品が光ファイバであり、石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程として該光ファイバを水素ガス分圧が $0.5$ 気圧から $10$ 気圧、 $80\sim 200^\circ\text{C}$ の温度の雰囲気中に浸漬することを特徴とする上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、及び(8) 前記石英ガラス物品が、光ファイバの多数本を集束してなるバンドルファイバ、又は集束する以前のバンドルファイバ用の光ファイバであることを特徴とする上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、に関する。

【0019】また本発明は、(9) 石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、次いで当該石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で当該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は $100\text{Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程を経たことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品、及び(10) 石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、次いで当該石英ガラス物品中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で当該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は $100\text{Gy}$ 以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程、及び前記電磁波照射工程の後に大気中に放置する又は $80^\circ\text{C}$ 以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以下とする工程を経たことにより紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品、に関する。

【0020】さらにまた本発明は、(11) コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、該コア中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在するようにする工程、次いで該コア中に水素分子が $1\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上存在する状態で該コアの端

面からエキシマレーザー光又は100Gy以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ1mについて波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm<sup>2</sup>で10<sup>8</sup>パルス照射したときに、波長248nmにおいて、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバ、(12) コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、該コア中に水素分子が1×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上存在するようにする工程、次いで該コア中に水素分子が1×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上存在する状態で、該コアの端面からエキシマレーザー光又は100Gy以下の $\gamma$ 線を照射する電磁波照射工程、及び前記電磁波照射工程の後に大気中に放置する又は80℃以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を1×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>以下とする工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ1mについて波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm<sup>2</sup>で10<sup>8</sup>パルス照射したときに、波長248nmにおいて、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバ、(13) 前記光ファイバは、高純度石英ガラスからなるコア中にフッ素を含むことを特徴とする上記(11)または(12)に記載の光ファイバ、(14) 前記光ファイバは、コア中にClを1ppm以上は含まないことを特徴とする上記(11)ないし(14)のいずれかに記載の光ファイバ、及び(15) 前記光ファイバが多数本願発明のガラスファイバを集束してなるバンドルファイバであることを特徴とする上記(11)ないし(14)のいずれかに記載の光ファイバ、に関する。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】本発明は、まず石英ガラス物品中に水素分子が10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上存在する状態としておき、次いでこの水素分子が10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上の状態にある該石英ガラス物品にエキシマレーザー光又は100Gy以下の $\gamma$ 線という比較的に低量子エネルギーの電磁波を照射する工程に付すことにより、耐紫外線性の低下を防止することができる。またさらに、前記電磁波照射工程を経た本発明の石英ガラス物品について、該ガラス中の余剰の水素分子を抜くために加熱するという工程に付すことも本発明の範囲に包まれる。

【0022】本発明の方法を具体的に説明する。まず、本発明において紫外域とは波長160nm～300nmをいう。本発明の方法が対象とする原料の石英ガラス物品とは、石英ガラス製の光ファイバ、レンズ、ビームスプリッタ等、紫外線を工業的に利用する際に必要となる光学部品等の石英ガラス製品全般をいう。本発明の工程に付す前の原料の石英ガラス物品の石英ガラス材料自体の製法については特に限定されることはない。具体的な材料としては、石英(SiO<sub>2</sub>)を主成分とし、特に紫外線が透過する領域はフッ素(F)を1重量%程度含

むと良い。また、光ファイバ等のコアにはClは1ppm以上は含まない(Clが0ppmの場合も含む)ことが特に好ましい。一方、光ファイバのクラッドのように紫外線が透過しない領域の材料は前述の限りではない。本発明にいう光ファイバの屈折率分布構造については特に限定されるところはなく、モノコア、マルチコア、シングルモード、マルチモードのいずれでもよく、さらには光ファイバの多数本を集束してなるバンドルファイバも包含する。バンドルファイバについては、個々の光ファイバの段階で本発明の方法を適用した後に集束してもよいし、また多数本の光ファイバを集束してバンドルファイバとした後に本発明の方法を適用してもよい。

【0023】本発明では、出発石英ガラス物品を、その中に水素分子が1×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上存在する状態にできるような工程に付しておく。本発明の電磁波工程に付す際の、ガラス中に水素分子が1×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上存在する状態として、より好ましくは10<sup>16</sup>～10<sup>20</sup>分子/cm<sup>3</sup>であること、とりわけ好ましくは10<sup>18</sup>～10<sup>20</sup>分子/cm<sup>3</sup>であることが挙げられる。このような水素分子濃度の状態にする具体的な手段の一つとして、出発の(原料の)石英ガラス物品を水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する工程に付すことが挙げられる。本発明の「水素ガスからなる雰囲気」とは、水素ガスの分圧が0.1気圧～10気圧程度、好ましくは0.5～10気圧の、純粋な水素ガス又は水素ガスと窒素ガス及び/又は不活性ガスの混合雰囲気をいう。気圧範囲の限定の根拠は、0.5～10気圧範囲では、水素のガラス中での拡散速度としてはほぼ同等の効果が得られること、またこの程度のガス圧が実生産の上で用いやすく、10気圧を超えると高压ガスの取扱いになり法的規制が厳しくなり、経済的でないからである。また0.1気圧程度でも効果として差異はないがかえって取扱い易くないという現実的な理由による。なお、水素ガスとして重水素ガスを用いても同様の効果を得ることができる。水素処理時の温度は特に限定されるところはないが、1気圧の水素ではファイバ中心に到達するのに、室温で7日程度、80℃では1日、200℃で2時間程度であるので、室温以上でよく、光ファイバの場合にはファイバ被覆の耐熱性により実質的に上限温度が決定され、好ましくは80～200℃程度である。なお、80℃は紫外線硬化型アクリレート樹脂の耐熱上限温度に近く、200℃はシリコン樹脂の耐熱上限温度である。処理時間は、処理温度により異なるが、80℃以上であれば概ね2～3日以内にファイバ中に水素が拡散し、処理が終了する。

【0024】また本発明においては、前記した文献⑥記載のOH基を100ppm以上含有し酸素欠陥が実質的に存在せず且つ水素ガスを含有させたことにより耐紫外線性を向上した石英ガラス、文献⑦記載の石英ガラス中の水素濃度を1.5×10<sup>17</sup>分子/cm<sup>3</sup>以上とし、塩

素濃度を100ppm以下としたガラス、文献⑧記載の100ppm以下のOH基、200ppm以下の塩素及び水素濃度 $10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下、屈折率変動 $5 \times 10^{-6}$ 以下、複屈折5nm/cmとした石英ガラス、文献⑨記載のOH基含有量が50ppm以下で、水素を少なくとも $10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>含有するガラス、文献(10)記載の弗素添加石英ガラスに水素分子を添加することにより耐紫外線性を向上した石英ガラス、文献(11)記載の水素分子含有石英ガラスに $\gamma$ 線を照射し、照射後の該石英ガラス中の水素濃度を $5 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上とすることにより耐紫外線性を向上したガラス、文献(12)記載の水素分子を $2 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>含有させたガラスに150～300nmの紫外光を20時間以上照射して耐紫外線性を向上したガラス、等の従来技術による水素添加されたガラスを、水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上であればその状態で、また水素分子が抜けているならば前記した水素処理を施して $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>の状態として、本発明の電磁波照射工程に付すこともできる。

【0025】本発明の電磁波照射工程に用いる電磁波としては波長248nm以下のエキシマレーザー光又は $\gamma$ 線が挙げられ、特に好ましくはKrFエキシマレーザー光又はArFエキシマレーザー光が挙げられる。この工程での照射条件は、電磁波がエキシマレーザー光の場合、例えばKrFで照射量1～200mJ/cm<sup>2</sup>/パルスで $10^6 \sim 10^7$ パルス(時間にすると2～3時間程度)、ArFでは照射量1～200mJ/cm<sup>2</sup>/パルスで $10^4 \sim 10^7$ パルスといった条件が挙げられる。パルス周波数については例えば50～1000Hz程度が挙げられるが、これに限定されるものではなく選択し得る範囲で実用的な値を選べばよい。 $\gamma$ 線の場合は100Gy以下照射する。

【0026】本発明の電磁波照射工程のメカニズムの詳細は不明であるが、エキシマレーザー等の電磁波照射が水素と欠陥との結合を促進させ、より安定な結合に変わる、すなわち水素が固定化された状態となり、水素の抜けを防止できる、と本発明者らは考察している。エキシマレーザー光の場合には2～3時間程度の照射で水素を固定化できた点については、エキシマレーザー光の場合には瞬間的に強いパルスをファイバの端面に集中して照射できるので、エネルギーを無駄なく利用して水素を固定できたものと考察している。該電磁波照射工程による水素固定化は、サイズの小さい石英ガラス物品、特に光ファイバ等に適用した場合とりわけ有利である。

【0027】本発明の水素分子が $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上存在するようにする工程及び電磁波照射工程は、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないように行う。この「実質的に発生しない」とは、紫外線照射による透過率劣化、すなわち初期の紫外線透過率(初期透過率)が $T_0$ 、紫外線(160～3

00nm)照射後の紫外線透過率が $T_1$ のとき、 $T_0$ を100%とする照射後の相対透過率 $T_R$ を $[T_R = T_1 / T_0 \times 100 (\%)]$ とすると、 $1 - T_R \leq 10\%$ すなわち $[(T_0 - T_1) / T_0] \leq 10\%$ であることを意味する。

【0028】従って本発明の電磁波照射工程を経た石英ガラス物品は、例えば長さ1mの光ファイバの場合では、波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm<sup>2</sup>で $10^8$ パルス照射したときに、波長248nmの紫外線領域において、前記照射前の紫外線透過率と照射後の紫外線透過率の差が10%以内である(即ち、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しない)ことを特徴とするものである。

【0029】第3工程における電磁波再照射で水素を固定した後、ガラス中にまだ水素分子が含有されている場合がある。水素分子の存在は、短波長域での使用には何ら差し支えないが、水素分子の吸収の起きる長波長域では好ましくない。水素分子(H<sub>2</sub>)は1.24 $\mu$ mに吸収を持ち、その強度は $1 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>で3.4dB/km、 $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>で0.03dB/kmとなる。ガラス中に固定されていない水素分子をガラス中から抜くためには、第4の工程として加熱処理を行えばよい。加熱条件は例えば室温～80℃の範囲で加熱し、第4工程の後の石英ガラス物品中に残留する水素分子濃度を $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。また、大気中に放置しておくだけでも水素分子は抜けてゆく。

【0030】なお、石英ガラス中の水素濃度の測定は、Zurnal Prikladnoi Spektroskopii Vol.46 No.6 pp987-991 June 1987〔文献(13)〕に記載の、ラマン分析によりSiO<sub>2</sub>の波長800cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの強度と合成石英ガラス中の水素分子に関する4135cm<sup>-1</sup>の強度比から算出する式から求めることができる。

【0031】以上の本発明の第4工程を経た石英ガラス物品は、例えば長さ1mの光ファイバの場合では、波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm<sup>2</sup>、パルス周波数100Hzの条件で $10^8$ パルス照射したときに、波長248nmの紫外線領域において、前記照射前の紫外線透過率と照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とするものである。

【0032】本発明の石英ガラス物品が光ファイバの場合、その1次被覆には熱硬化性シリコン又は紫外線硬化性ウレタンアクリレートが用いられ、2次被覆にはナイロンが使用されることが多いが、本発明においては1次被覆に放射線照射後の伸び残率の高い紫外線硬化性ウレタンアクリレートをを用いることが好ましい。図4に放射線の照射線量と樹脂の伸び残率(照射前の破断伸びに対する照射後の破断伸びの割合)の関係を示すが、同図から線量が $10^5$ Gyを超えると劣化が始まること、本発明の照射条件の $10^4$ Gy以下では被覆劣化が実質的に

ないことが明らかに判る。

### 【0033】

【実施例】以下、実施例及び参考例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるところはない。また、各例より得られた各光ファイバを評価するためにを行った耐紫外線テストの照射条件は次のとおりである。

KrF エキシマレーザ照射：波長248nm, 5eV, 10mJ/cm<sup>2</sup>/パルス, 1000Hz で10<sup>8</sup>パルスを光ファイバの両端より照射、

ArF エキシマレーザ照射：波長193nm, 6.4 eV, 10mJ/cm<sup>2</sup>/パルス, 1000Hz で10<sup>4</sup> パルスを光ファイバの両端より照射、

重水素ランプ照射：ランプ出力 150W, ランプと光ファイバとの距離 15cm で光ファイバの両端より照射、

重水素ランプ照射：ランプ出力 150W, ランプと光ファイバとの距離 15cm で光ファイバの両端より照射、

γ線照射：光ファイバ及び線源を遮蔽材中に保持し、線源<sup>60</sup>Co, 1.17MeV, 1.33MeVで照射。

耐紫外線テストの評価は、照射直前の（初期）紫外線透過率〔最終工程を終了したときの透過率〕と照射後の紫外線透過率を比較することによった。耐紫外線テストにおいて、紫外線領域での紫外線吸収量の増加はレーザー出力と照射パルス数で決まり、パルス周波数は既述のように実用的に選択し得る値であるが、高い周波数でテストすれば短時間で目的とする照射量に達することができる。

【0034】〔実施例1〕フッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1000m）を束ねて、その全体に<sup>60</sup>Coを線源とするγ線（1.17MeV: 1.33MeV）を照射した（第1工程）。このときファイバの放射線吸収線量は10<sup>3</sup> Gyであった。これを直ちに80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した（第2工程）。この時の光ファイバ中の水素分子濃度は7×10<sup>19</sup>分子/cm<sup>3</sup>であった。次にこのファイバを長さ1mに切断し、両端からKrFエキシマレーザ（波長248nm, 5eV）を10mJ/cm<sup>2</sup>/パルス、1000Hzの照射条件で10<sup>7</sup>パルス照射し（第3の工程）、本発明の光ファイバを得た。図1に第2～3の各工程直後の光ファイバ1m当たりの透過率を示す。図1における透過率は、光ファイバの一端から波長λの光を強度をI<sub>0</sub>で入射するときにファイバの他端から出射する波長λの光の強度をIとすると、数1で示されるものである。

### 【数1】

$$\text{透過率 } T(\lambda) = I(\lambda) / I_0(\lambda)$$

耐紫外線テストとして、得られた光ファイバの両端からKrFエキシマレーザを10<sup>8</sup>パルス照射したが、波長248nmにおける透過率は第3工程終了時（照射

前）の約96%に低下したに過ぎなかった。この結果も図1に併せて示す。

【0035】〔実施例2〕実施例1において第1工程での放射線吸収線量を10<sup>2</sup> Gyとした他は、すべて実施例1と同様に行った。得られた本発明の光ファイバについて、実施例1の場合と同様に耐紫外線テストとしてKrFエキシマレーザを10<sup>8</sup>パルス照射したところ、結果は実施例1と同様であった。

【0036】〔実施例3〕フッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1m）について、第1～第3工程は実施例1と同様に行った。第1工程における光ファイバの放射線吸収線量、第2工程終了直後の光ファイバ中の水素分子濃度は実施例1と同じであった。第3工程の後に40℃に3週間（約500時間）加熱して水素抜き（第4工程）を行い、本発明光ファイバを得た。該光ファイバ中の水素分子濃度は測定限界以下（1×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>未満）であった。得られた光ファイバについて、実施例1の場合と同様に耐紫外線テストとしてKrFエキシマレーザを10<sup>8</sup>パルス照射したところ、波長248nmにおける透過率は第4工程終了直後の約93%に低下したに過ぎなかった。

【0037】〔比較例1〕実施例3と同じ単心光ファイバ（長さ1m）について、第1及び第2工程は実施例3と同様に行った。第2工程終了後、この光ファイバを大気雰囲気中、60℃で10日間加熱して水素抜きを行った結果、ファイバ中の水素分子濃度は測定限界以下（1×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>未満）となった。この水素抜きされた光ファイバについて、実施例1, 3の場合と同様に耐紫外線テストとしてKrFエキシマレーザを10<sup>8</sup>パルス照射したところ、波長248nmにおける透過率は水素抜き直後の透過率の約63%にまで低下した。

【0038】〔実施例4〕実施例3と同じ単心光ファイバ（長さ1m）について、第1及び第2工程は実施例3と同様に行った。第2工程終了後の光ファイバ中の水素分子濃度は7×10<sup>19</sup>分子/cm<sup>3</sup>であった。得られた本発明の光ファイバ（1m）について耐紫外線テストとして重水素ランプで24時間照射したが、波長248nmにおける透過率は第2工程終了直後から殆ど変化しなかった。更に3ヶ月、重水素ランプ照射を続けたが、やはり透過特性の変化は見られなかった。

【0039】〔実施例5〕実施例3と同様のフッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1m）について第1及び第2工程は実施例3と同様に行い、第3工程として第1工程と同じγ線を放射線吸収線量10<sup>2</sup> Gyまで照射した。以上で得られた本発明の光ファイバについて耐紫外線テストとしてその両端からKrFエキシマレーザを10<sup>8</sup>パルス照射した。波長248nmにおける透過率は第3工程終了直後の透過率の約93%



に低下したに過ぎなかった。

【0040】〔実施例6〕実施例5において、第1工程の $\gamma$ 線照射を $10^2$  Gyとした以外はすべて同様にして本発明の光ファイバを得た。この光ファイバについて実施例6と同様にKrFエキシマレーザーを $10^8$  パルス照射したところ、透過率の低下は実施例5と同等であった。

【0041】〔実施例7〕実施例5、6と同様のフッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1 m）の全体に $^{60}\text{Co}$ を線源とする $\gamma$ 線（1.17 MeV: 1.33 MeV）を照射した（第1工程）。このときファイバの放射線吸収線量は $10^2$  Gyであった。これを直ちに80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した（第2工程）。この時のファイバ中の水素分子濃度は $7 \times 10^{19}$  分子/cm<sup>3</sup>であった。次にこのファイバの両端からArFエキシマレーザー（波長193 nm、6.4 eV）を $10 \text{ mJ/cm}^2$  /パルス、1000 Hzの照射条件で $10^3$  パルス照射した（第3工程）。以上で得られた本発明の光ファイバについて耐紫外線テストとして、その両端からArFエキシマレーザーを $10^4$  パルス照射したが、波長248 nmにおける透過率は第3工程終了直後（初期）の透過率の約92%に低下したに過ぎなかった。

【0042】〔実施例8〕実施例7において第3工程としてArFエキシマレーザーに代えてKrFエキシマレーザーを $10 \text{ mJ/cm}^2$  /パルス、1000 Hzの照射条件で $10^7$  パルス照射した以外は、実施例7と同様に行った。以上で得られた本発明の光ファイバの両端から耐紫外線テストとしてArFエキシマレーザーを照射したが、波長248 nmにおける透過率は第3工程終了直後の透過率の約92%に低下したに過ぎなかった。

【0043】〔実施例9〕実施例5～8と同様のフッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1 m）について、第1工程としてKrFエキシマレーザー（波長248 nm、5 eV）を $100 \text{ mJ/cm}^2$  /パルス、100 Hzで $10^8$  パルス照射した。第2工程及び第3工程は実施例20と同様に行った。得られた本発明の光ファイバについて耐紫外線テストとして、その両端からKrFエキシマレーザーを照射したが、波長248 nmにおける透過率は第3工程終了直後の透過率の約95%に低下したに過ぎなかった。

【0044】〔参考例1〕OH基1000 ppm及び塩素（Cl）含有量1 ppm未満である純石英ガラス（ $\text{SiO}_2$ ）からなるコアと、フッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ1 mについて、 $^{60}\text{Co}$ を線源とする $\gamma$ 線（1.17 MeV: 1.13 MeV）を、ファイバの放射線吸収線量が $10^2$  Gyとなるよう照射した（第1工程）、これを直ちに80℃、10

気圧の水素雰囲気中に1週間曝した（第2工程）。第2工程終了後の光ファイバ中の水素分子濃度は $7 \times 10^{19}$  分子/cm<sup>3</sup>であった。次に両端からKrFエキシマレーザー（波長248 nm、5 eV）を $10 \text{ mJ/cm}^2$  /パルス、1000 Hzの照射条件で $10^7$  パルス照射し、この後再び $\gamma$ 線を $10^6$  Gyの吸収線量となるように照射した。その結果、この光ファイバは波長500 nmにおいて100 dB/km以上の伝送損失増加が見られた。

【0045】本発明の効果を確認するために、さらに以下の各実施例及び比較例を行った。得られた光ファイバを評価するために行った耐紫外線テストの照射条件は、光ファイバの両端より波長248 nm、 $10 \text{ mJ/cm}^2$  /パルスのKrFエキシマレーザー光を $10^8$  パルス照射、である。

【0046】〔実施例10〕Cl含有量が1 ppm未満でありフッ素（F）を1重量%含有する石英ガラスからなるコアと、Fを3重量%含有する石英ガラスからなるクラッドを有する単心光ファイバで長さ1000 mのものを、80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した（第1工程）後、水素雰囲気中から取り出し（第2工程）、1 mに分割し、その両端から波長248 nmのKrFエキシマレーザー光を照射した（第3工程）。照射時のファイバ中の水素分子濃度は $7 \times 10^{19}$  分子/cm<sup>3</sup>、照射条件は $10 \text{ mJ/cm}^2$  /パルスのKrF光を $10^7$  パルス照射である。以上で得られた本発明の光ファイバ1 mについて、耐紫外線テストとして前記条件でKrFエキシマレーザー光を $10^8$  パルス照射した。照射後の波長248 nmにおける透過率は初期〔本発明の最終工程終了直後で耐紫外線テスト照射の前の透過率〕の約96%に低下したにすぎず、充分な耐紫外線特性を有していた。

【0047】〔実施例11〕Cl含有量が1 ppm未満でありフッ素（F）を1重量%含有する石英ガラスコアと、フッ素（F）を3重量%含有する石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバで長さ1 mのものを、80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した後、水素雰囲気中から取り出し、その両端から波長248 nmのKrFエキシマレーザー光を照射した。照射時のファイバ中の水素分子濃度は $1 \times 10^{19}$  分子/cm<sup>3</sup>、照射条件は $10 \text{ mJ/cm}^2$  /パルスのKrF光を $10^7$  パルス照射である。得られた光ファイバを40℃の大気雰囲気中に3週間曝して水素抜きを行った結果、光ファイバ中の水素分子濃度は $1 \times 10^{16}$  未満となった。以上で得られた本発明の光ファイバ（1 m）を実施例10と同様に耐紫外線テスト照射した結果、照射後の波長248 nmにおける透過率は初期〔本発明の最終工程終了直後で耐紫外線テスト照射の前の透過率〕の約93%に低下したにすぎず、充分な耐紫外線特性を有していた。また、この水素抜き処理を加えた結果、屈折率の経時変化のない

光ファイバとなった。

【0048】〔実施例12〕実施例11と同様の単心光ファイバを複数本束ねたバンドルファイバ（長さ1m）について、実施例11と同様に、本発明の第1～第4工程の処理をして本発明のバンドルファイバとし、該バンドルファイバ（1m）について同様に耐紫外線テスト照射により評価したところ、波長248nmでの紫外線透過率の低下は初期の約96%と同じ好結果が得られた。

【0049】〔実施例13〕実施例10において、第3工程におけるKrFエキシマレーザー光照射を光ファイバの片側のみからとした以外は、すべて実施例10と同様に処理して本発明の光ファイバを得た。得られた光ファイバ（1m）について実施例13と同様に耐紫外線テスト照射により評価したところ、波長248nmでの紫外線透過率の低下は初期の約93%と、実施例10と同様の好結果が得られた。

【0050】〔比較例2〕Cl含有量が1ppm未満でありフッ素（F）を1重量%含有する石英ガラスコアと、Fを3重量%含有する石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバで長さ1000mのものを、80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した後、水素雰囲気中から取り出し、1mに分割し、その両端から重水素ランプで24時間照射した。照射時のファイバ中の水素分子濃度は $7 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>、照射条件はランプ出力150W、ランプと光ファイバとの距離15cmで光ファイバの両端より照射、である。以上で得られた光ファイバ（比較品）1mについて、実施例10と同様に耐紫外線テスト照射した結果、照射後の波長248nmにおける透過率は初期〔最終工程終了直後で耐紫外線テスト照射の前の透過率〕の約30%と大幅に低下してしまった。

【0051】〔比較例3〕Cl含有量が1ppm未満でありフッ素（F）を1重量%含有する石英ガラスコアと、Fを3重量%含有する石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバで長さ1000mのものを、80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した後、水素雰囲気中から取り出し、1mに分割し、遮蔽材中で<sup>60</sup>Coを線源としてγ線を100Gy照射した。照射時のファイバ中の水素分子濃度は $7 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>である。この後、実施例11と同様に40℃の大気雰囲気中に3週間曝して水素抜きを行った結果、光ファイバ中の水素分子濃度は $1 \times 10^{16}$ 未満となった。以上で得られた光ファイバ（比較品）1mについて、実施例10と同様に耐紫外線テストした結果、照射後の波長248nmにおける透過率は初期〔最終工程終了直後で耐紫外線テスト照射の前の透過率〕の約30%と大幅に低下してしまった。

【0052】〔比較例4〕Cl含有量が1ppm未満でありフッ素（F）を1重量%含有する石英ガラスコアと、フッ素（F）を3重量%含有する石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバで長さ1mのものを、80

℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した後、水素雰囲気中から取り出し、その両端から波長248nmのKrFエキシマレーザー光を照射した。照射時のファイバ中の水素分子濃度は $1 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>、照射条件は10mJ/cm<sup>2</sup>/パルスのKrF光を10<sup>5</sup>パルス照射である。得られた光ファイバを40℃の大気雰囲気中に3週間曝して水素抜きを行った結果、光ファイバ中の水素分子濃度は $1 \times 10^{16}$ 未満となった。以上で得られた光ファイバ（比較品）1mを実施例10と同様に耐紫外線テスト照射した結果、照射後の波長248nmにおける透過率は初期〔最終工程終了直後で耐紫外線テスト照射の前の透過率〕の約30%と大幅に低下してしまった。

【0053】

【発明の効果】以上説明のように本発明は、石英ガラス物品を水素雰囲気中に浸漬するか、又は従来技術により水素分子を導入する工程の後に、水素分子が $10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上の濃度で存在する状態の間に電磁波を照射することにより、ガラス中の欠陥のプリカーサーを強制的に欠陥に変換すると共に、この欠陥と水素分子の間に安定な結合を形成させて、水素を固定化できるので、その後の紫外線照射による波長160nm～300nmの紫外線領域での光吸収の増加を実質的に発生しないようにできる。特に水素の固定化により、光ファイバのように水素の拡散の速さに比べて直径が小さく水素抜けを起こしやすいものにおいても、耐紫外線特性を長期にわたり安定に維持することができる。また、プリカーサーを欠陥に変換させるために予め電磁波照射する必要なく、エキシマレーザー光照射でこの変換と水素固定化を一段で行えるので、生産性を向上できた。さらに、水素抜きのための工程を加える本発明によれば、ガラス中に固定されずに存在する余分な水素原子を除去することにより、水素分子そのものによる光の吸収を低減できる、特性を安定化させる、経時的な屈折率変化を防止して常に一定の輝度が得られる、水素分子による吸収が無くなり近赤外域の光の使用を可能とする等の効果が得られる。従来の紫外線領域用ファイバは波長160nm～200nmでは真空条件で光を伝送する必要があった（このためにこの領域を真空紫外域という）上に、紫外線照射劣化が大きく、実用は困難であったが、本発明によれば、300～200nmの紫外域は勿論のこと、真空紫外線域でも真空にせずに使用できる。さらに、真空紫外域では本発明による石英ガラス物品は大気中よりも光の透過性が高いという利点があり、可撓性を有するので、エキシマレーザー光、重水素ランプ、ハロゲンランプ等の紫外光源を利用した装置、特に加工装置等、例えばレーザー加工、フォトリソ、ファイバ硬化線源、接着硬化線源、各種マイクロ部品加工、SR（シンクロトロン）光発生線源の光伝送媒体に用いて非常に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1における石英ガラス物品の、初期紫外線透過率を1.00としたときの、各処理段階を経た後の紫外線透過率の相対的变化を示した紫外光吸収特性図である。

【図2】 ガラスの結合欠陥の数例を示した説明図である。

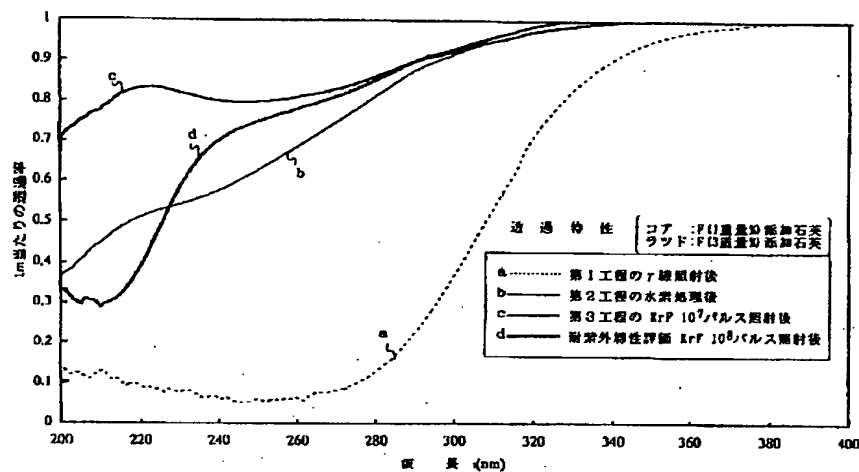
【図3】 ファイバ径125 $\mu$ mの光ファイバに温度を変えて水素をドーピングするときの、該光ファイバ中心の水素濃度変化を示すグラフ図(a)及び該光ファイバから

水素が抜けてゆくときの水素濃度変化を示すグラフ図(b)である。

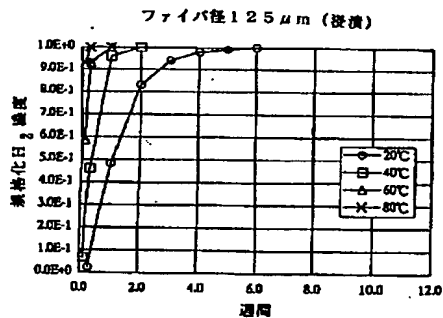
【図4】 ファイバ径200 $\mu$ mの光ファイバについて水素ドーピングのときの光ファイバ中心の水素濃度変化を示すグラフ図(a)及び該光ファイバから水素が抜けてゆくときの水素濃度変化を示すグラフ図(b)である。

【図5】 放射線照射量と樹脂の伸び残率の関係を示すグラフ図である。

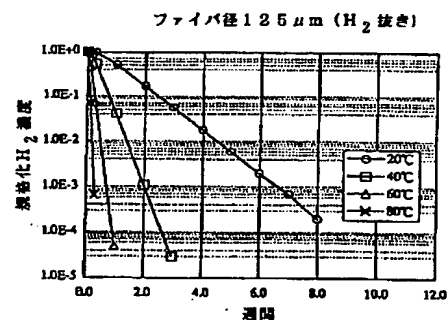
【図1】



【図3】

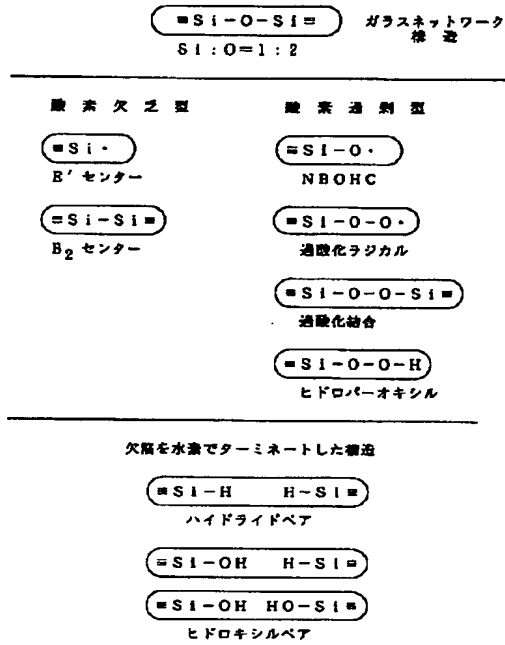


(a)

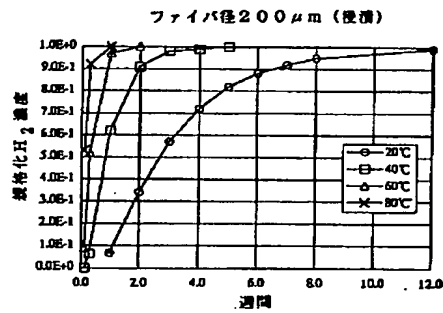


(b)

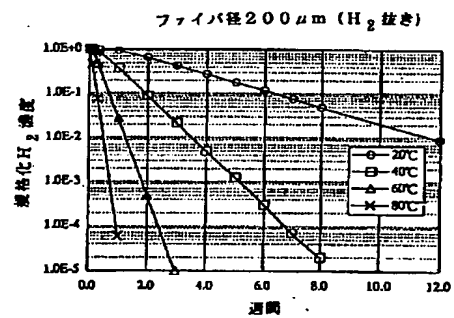
【図2】



【図4】

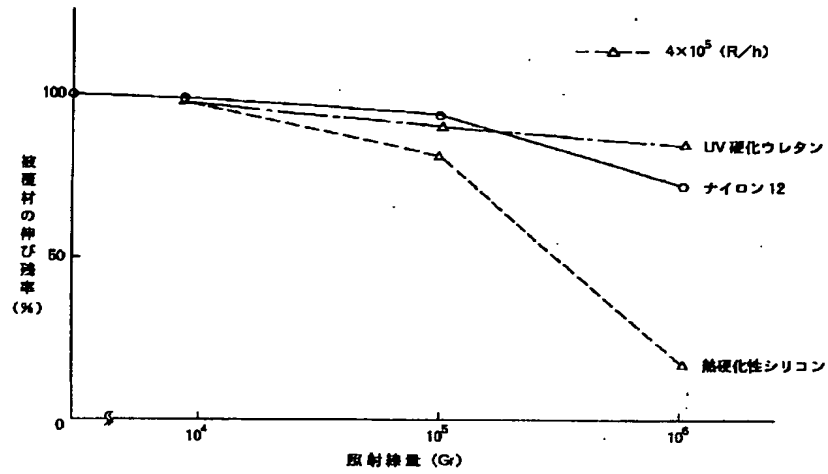


(a)



(b)

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 達彦  
神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電  
気工業株式会社横浜製作所内  
(72)発明者 穴戸 資彦  
神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電  
気工業株式会社横浜製作所内

(72)発明者 茂木 昌春  
神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電  
気工業株式会社横浜製作所内  
(72)発明者 京藤 倫久  
神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電  
気工業株式会社横浜製作所内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103629

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

---

(51)Int.Cl. C03B 20/00  
C03B 37/10  
G02B 6/00

---

---

(21)Application number : 11-187357 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
(22)Date of filing : 31.03.1998 (72)Inventor : URANO AKIRA  
DANZUKA TOSHIO  
SAITO TATSUHIKO  
SHISHIDO SUKEHIKO  
MOGI MASAHARU  
KYODO TSUNEHISA

---

## (30)Priority

Priority number : 09127285 Priority date : 16.05.1997 Priority country : JP

---

(54) QUARTZ GLASS ARTICLE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a quartz glass article whose initial UV light transmission characterist is improved and in which the increase in the loss of UV light transmission is inhibited, by irradiating the quartz glass article with excimer laser or  $\gamma$ -rays in a state that hydrogen molecules exist in a specific amount or larger, thus substantially preventing the generation in the increase of light absorption in a UV light region due to the irradiation of UV light.

SOLUTION: The starting quartz glass article is preferably subjected to a process for immersing the starting quartz glass article in an atmosphere containing hydrogen molecules in an amount of  $\geq 1 \times 10^{18}$  molecules/cm<sup>3</sup>. The atmosphere is preferably an atmosphere comprising pure hydrogen gas or its mixture with nitrogen or an inert gas and having a partial hydrogen gas pressure of 0.1-10 atm, and the temperature is preferably room temperature or higher. The quartz glass article containing the hydrogen molecules in the amount is irradiated with excimer laser having a wavelength of  $\leq 248$  nm, especially KrF excimer laser or  $\gamma$ -rays. The  $\gamma$ -rays are irradiated in an amount of  $\geq 100$  Gy.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]